UNTERSUCHUNG

ÜBER DEN

EINFLUSS DER SULFOGRUPPE

IM ORTHOTOLUIDIN

AUF DIE

BILDUNG VON INDAZOLEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

ANDREAS WEBER

aus STRASSBURG im Elsass.

BASEL

Buchdruckerei Emil Birkhäuser

1908

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546714_0116

UNTERSUCHUNG

ÜBER DEN

EINFLUSS DER SULFOGRUPPE

IM ORTHOTOLUIDIN

AUF DIE

BILDUNG VON INDAZOLEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

ANDREAS WEBER

aus STRASSBURG im Elsass.

ACAD. LAND. RAT BIBL.

BASEL

Buchdruckerei Emil Birkhäuser

1908

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Prof. Dr. *R. Nietzki* und Prof. Dr. *H. Rupe*.

Basel, den 3. Juli 1908.

Prof. Dr. F. Zschokke,
Dekan.

MEINEN ELTERN.

Die vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium der städtischen Chemieschule in Mülhausen im Elsass ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Direktor Dr. *E. Nölting*,

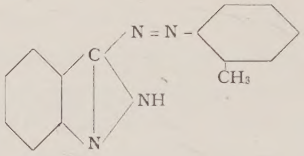
auf dessen Veranlassung ich diese Untersuchung unternommen habe, möchte ich auch an dieser Stelle meinen innigen und bleibenden Dank aussprechen für seine wertvollen Ratschläge, sowie für das mir stets bewiesene Wohlwollen.

EINLEITUNG.

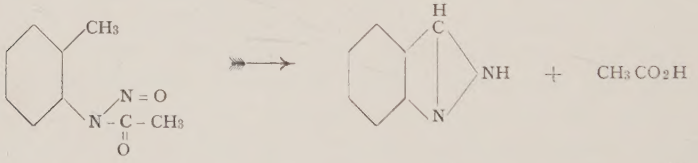
Witt, Nölting und Grandmougin beobachteten s. Zt., dass beim Verkochen der Diazoverbindung des bei 107° schmelzenden Nitrotoluidins neben dem Nitrokresole Nitroindazol entsteht. Nölting und einige seiner Schüler haben dann durch Diazotieren und Verkochen von anderen substituierten Orthotoluidinen eine Reihe von Indazolderivaten dargestellt und den Einfluss der verschiedenen Atomgruppen, namentlich auch ihrer Stellung, auf Indazolbildung, sowie die einzuhaltenden Arbeitsmethoden einem eingehenden Studium unterzogen. Aus diesen Untersuchungen ging zunächst hervor, dass sämtliche nitrierten, orthometylierten Aniline, wahrscheinlich dank der sauren Eigenschaft der Nitrogruppe, zur Indazolbildung befähigt sind. Weitere Forschungen bewiesen, dass auch bromierte, orthometylierte Aniline sich auf diesem Wege in Indazole überführen lassen.

Was die Arbeitsweisen anbelangt, so ist die Art des Erhitzens in manchen Fällen von grossem Einfluss auf die Indazolbildung. Man erhält oft verschiedene Ausbeuten, je nachdem man den Diazokörper in das siedende Lösungsmittel einträgt oder nur gelinde damit erwärmt oder schliesslich einfach bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt. Von grösster Wichtigkeit ist die Wahl des Lösungsmittels, in dem die Verkochung vorgenommen wird. Es wurden Versuche mit Eisessig, verdünnter Essigsäure, Mineralsäure und Soda-alkalischen Lösungen vorgenommen, wobei sowohl die Temperaturen als auch die Konzentrationen der Lösungen variiert wurden. Die verschiedensten Brom-, Nitro- und Metylderivate wurden dargestellt und beschrieben. Dabei wurden fast ausschliesslich mit

Eisessig, seltener mit Mineralsäure die günstigsten Resultate erzielt. Die Bildung von Indazolen beim Verkochen von Diazokörpern in Soda-alkalischer Lösung wurde weniger oft beobachtet. Bamberger[1]) wies zuerst auf die Bildung von Indazol durch Zersetzung von diazotiertem Orthotoluidin und seiner Homologen in stark alkalischer Lösung hin und zeigte ferner, dass sich dabei neben Indazol hauptsächlich Azoindazol bildet, indem unzersetzter Diazokörper mit dem gebildeten Indazol kuppelt:



Die in vielen Fällen beobachtete Überführung von Diazokörpern in Indazol beim Arbeiten mit Eisessig erklärt Jakobson[2]) durch eine intermediäre Bildung von Nitroso-Aceto-Orthotoluidin, welches beim Erhitzen oder längeren Stehen in Indazol und Essigsäure zerfällt:



Diese Anschauung stützt sich auf die von demselben Forscher beobachtete Ueberführung des vorher isolierten Nitroso-Aceto-Orthotoluidins in Indazol beim Erwärmen in Benzol.

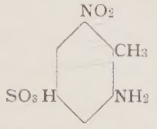
Wie weiter unten gezeigt werden wird, ergibt beim Verkochen von diazotierten Orthotoluidinsulfosäuren die Natriumkarbonat-Methode fast immer Indazol, wenn die betreffende Verbindung überhaupt zur Indazolbildung befähigt ist, d. h. beim Arbeiten mit Eisessig solches liefert. In einem Falle

[1]) A. d. Chem. 305. 289.
[2]) Ber. 1908. Heft 4. 660

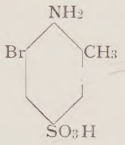
führte die Verkochung in Soda allein zum Ziele, während die mit Eisessig und Mineralsäure völlige Entbindung des Stickstoffes zur Folge hatte.

Die Sulfogruppe ist bis jetzt nur wenig in den Rahmen der Untersuchung gezogen worden. Gurwitsch[1]) untersuchte neben einer Anzahl anderer substituierter Orthotoluidine und -Xylidine folgende drei Sulfosäuren auf Indazolbildung:

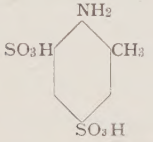
Nitro-Orthotoluidinsulfosäure:



Brom-Orthotoluidinsulfosäure:



Orthotoluidindisulfosäure:



Beim Diazotieren und Verkochen der erstgenannten Verbindung erhielt er nur die entsprechende Nitro-Orthokresolsulfosäure. Die zweite Verbindung ergab eine sehr unreine Brom-Indazolsulfosäure, die Gurwitsch nicht isolierte und daher auch nicht näher beschrieb. Aus dem Stickstoffgehalt des Rohproduktes der Verkochung schloss er auf die Bildung von 80% Indazol. Die an dritter Stelle endlich genannte Verbindung ergab beim Diazotieren und Verkochen ein Rohprodukt, dessen Stickstoffgehalt auf die Bildung von etwa 40% Indazol schliessen liess.

[1]) Diss. Basel 1895.

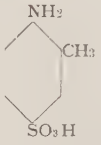
Zweck der vorliegenden Arbeit ist es nun, die von Gurwitsch erhaltenen Resultate zu vervollkommnen, die bisher nur in ganz unreinem Zustande dargestellten Indazolsulfosäuren zu isolieren und die Untersuchung auf weitere Orthotoluidinsulfosäuren sowie deren Substitutionsprodukte auszudehnen. Wenn auch die auf dem Gebiete der Indazolbildung gemachten reichen Erfahrungen von grossem Vorteil für mich waren, so bot die Arbeit dennoch eine Reihe von Schwierigkeiten. Der Hauptübelstand war das Fehlen der Schmelzpunkte bei den Sulfosäuren. Dieses so wichtige Hülfsmittel konnte ich daher zur Prüfung meiner Körper auf Reinheit nicht anwenden. Dadurch wurde natürlich die genaue Bestimmung der Ausbeuten wesentlich beeinträchtigt, da ich immer mehrere Male umkrystallisieren musste, bevor ich zur Analyse schritt, wobei natürlich immer Substanz verloren ging. Die Sulfochloride und Sulfamide, die sonst zur Charakterisierung der Sulfosäuren so gute Dienste leisten, können bei den Amidosulfosäuren nicht auf dem gewöhnlichen Wege dargestellt werden. Ich musste daher von Fall zu Fall verschieden vorgehen, um auf allerhand Umwegen zu einem Körper mit bekanntem Schmelzpunkt zu gelangen. Stellte ich z. B. eine Amidosulfosäure durch Reduktion der entsprechenden Nitroverbindung dar, so bestimmte ich den Schmelzpunkt des Nitrosulfamides, bevor ich zur Reduktion schritt. Ging ich direkt von einem Amin aus, so ersetzte ich die Amidogruppe durch Halogen und bestimmte den Schmelzpunkt des Halogensulfamides. In andern Fällen wiederum führte ich die Säure in ein gut charakterisiertes Salz über. Bei der präparativen Darstellung von Indazolsulfosäuren hätten geringe Verunreinigungen durch isomere Verbindungen weniger geschadet, aber für die quantitative Bestimmung des beim Verkochen der Diazoverbindungen entweichenden Stickstoffes waren durchaus reine Produkte unerlässlich. Um Aufschluss über den quantitativen Verlauf der Reaktion zu bekommen, verkochte ich nämlich die Diazokörper in einer Kohlendioxydatmosphäre und fing den entweichenden Stickstoff in einem Azotometer über Kalilauge auf. Es ist wohl überflüssig, auf die Einzelheiten des zu diesem Zwecke dienenden Apparates einzugehen, da derselbe bereits in einer Reihe von Arbeiten[1])

[1]) U. a. Ber. Jahrgang XXXVII Heft 11. S. 2573.

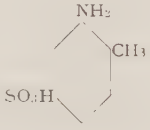
beschrieben worden ist. Eine Kohlendioxydatmosphäre, wie man sie bei der Verbrennung behufs Stickstoffbestimmung herstellt, lässt sich in diesem Apparat trotz Auskochens des Marmors für den Kipp'schen Gasentwickler und trotz aller sonstigen Vorsichtsmassregeln nicht erzielen. Die bei mehreren Kontrollversuchen gewonnenen Resultate liegen im Maximum bis zu 2 % auseinander. Immerhin ermöglicht das Verfahren ein ziemlich genaues Urteil über die gebildete Indazolmenge und namentlich einen Vergleich zwischen den Ausbeuten beim Verkochen verschiedener Diazokörper in verschiedenen Lösungsmitteln. Wenn im folgenden von Ausbeute an Indazol die Rede ist, so ist darunter die auf azotometrischem Wege ermittelte zu verstehen, soweit keine besonderen Bemerkungen beigefügt sind. Auf die gravimetrische Ermittelung der Ausbeute musste ich, wie schon erwähnt, weniger Wert legen, da die erhaltenen Rohprodukte in der Regel mehrmaligen Umkrystallisierens bedurften, bis die Analysen auf die berechneten Zahlen stimmten. In vielen Fällen waren nämlich die Löslichkeitsunterschiede der gebildeten sulfosauren Salze nicht scharf genug, um eine Trennung durch einmaliges Umkrystallisieren zu ermöglichen. Die azotometrische Ermittelung der Ausbeute hat nun freilich den Nachteil, dass alle stickstoffhaltigen Nebenprodukte, also Oxyazokörper u. s. w. mit als Indazol berechnet werden. In einigen Fällen stimmten übrigens die erhaltenen Mengen an reiner Substanz ziemlich gut mit dem Ergebnis der Stickstoffbestimmung überein. In andern Fällen ergab die Stickstoffbestimmung Zahlen, aus denen nicht ohne weiteres gefolgert werden konnte, ob sich Indazol oder Oxyazokörper gebildet hatte, zumal die beim Verkochen entstandenen Lösungen auch dann oft stark gefärbt waren, wenn sich nachweislich Indazol als Hauptprodukt gebildet hatte. Wenn die Messung des beim Verkochen entwickelten Stickstoffes keinen sicheren Schluss zuliess, musste eben die Untersuchung der entstandenen Produkte Aufschluss geben. Um möglichst rasch eine Reihe von Bestimmungen ausführen zu können, stellte ich Lösungen der Kalium-, Natrium- oder Baryumsalze der betreffenden Amidosulfosäuren von bekanntem Gehalt her, für deren Konzentration die Löslichkeit der be-

treffenden Salze massgebend war. Das Diazotieren erfolgte mit eingestellter n-Natriumnitritlösung. Beim Verkochen kamen zur Anwendung: Eisessig, 2 n-Schwefelsäure und 2 n-Natriumkarbonatlösung. Beim Arbeiten mit Eisessig wurde stets ein sehr grosser Überschuss genommen, um die der Nitritlösung, sowie der Lösung des zu diazotierenden Salzes entstammende Wassermenge im Verhältnis möglichst klein zu gestalten.

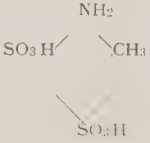
Ich untersuchte zunächst Orthotoluidin-Monosulfosäuren. Nachdem erwiesen war, dass ausser der Nitrogruppe auch andere saure Radikale, wie z. B. Brom die Indazolbildung begünstigen, lag die Vermutung nahe, dass auch der Sulfogruppe diese Eigenschaft zuzuschreiben sei. So hoffte ich aus der Orthotoluidinsulfosäure:



beim Verkochen ihrer Diazoverbindung mit dem geeigneten Lösungsmittel das Indazol mit guter Ausbeute zu bekommen, da die entsprechende Nitroverbindung nach Holzach[1]) beim Verkochen mit Eisessig 82—90 % Indazol liefert. Die Orthotoluidinsulfosäure:



berechtigte zu derselben Annahme, da das entsprechende Nitroderivat nach dem Eisessigverfahren 90 –96 % Indazol liefert.[2]) Die Orthotoluidindisulfosäure:



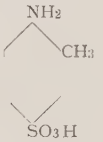
[1]) Diss. Basel 1903.
[2]) Diss. Basel 1903.

liess ebenfalls auf reichliche Indazolbildung schliessen, da das entsprechende Dibromtoluidin nach Federmann[1]) 76% Indazol liefert. Wie im experimentellen Teile gezeigt werden wird, erwiesen sich diese Erwartungen nur teilweise als richtig. Da, wo Indazolbildung eintrat, erfolgte sie häufig unter ganz anderen Umständen und mit ganz anderen Ausbeuten, als ich erwartet hatte. Die Monosulfosäuren 1, 2, 5 und 1, 2, 4, die ich untersuchte, lieferten, solange sie kein anderes zur Indazolbildung befähigendes Radikal enthielten, kein Indazol. Ich sah daher von der langwierigen Reindarstellung und Untersuchung der beiden isomeren Monosulfosäuren ab und untersuchte die 3, 5 Orthotoluidindisulfosäure, sowie Derivate der beiden zuerst erwähnten Monosulfosäuren, die noch andere zur Indazolbildung befähigende Radikale enthielten.

[1]) Unveröffentlichte Arbeit.

EXPERIMENTELLER TEIL.

Darstellung und Untersuchung der Orthotoluidinsulfosäure.



Diese Verbindung wurde unter Berücksichtigung der Angaben von Nevile und Winter [1]) nach der Backmethode folgendermassen dargestellt:

Ein Molekül o-Toluidin wurde mit einem Molekül konzentrierter Schwefelsäure vier Stunden lang auf 190—200° erhitzt. Das Erhitzen erfolgt am zweckmässigsten in einer flachen Porzellanschale, die man in einen Trockenkasten stellt. Erhitzt man direkt auf einer Asbestplatte, so verkohlt der untere Teil der Masse stark. Ausserdem bildet sich ein roter Farbstoff, der das Produkt stark verunreinigt. Bei der obenerwähnten Art des Erhitzens bildet sich nur wenig Farbstoff. Nach dem Erkalten wurde die zerkleinerte Masse unter Zusatz von Tierkohle aus heissem Wasser umkrystallisiert. Nach nochmaligem Umkrystallisieren lag der Körper in farblosen Nadeln vor. Die Ausbeute ist sehr gut. Eine Probe der Substanz wurde diazotiert und mit Kupferchlorür verkocht. Aus der so erhaltenen Chlortoluolsulfosäure stellte ich das Sulfochlorid und aus diesem das Sulfamid dar. Beide Körper

[1]) Ber. XIII. 1941.

hatten bei der ersten Krystallisation die richtigen Schmelzpunkte 64—65° bezw. 128°.[1]) Aus diesen Tatsachen geht hervor, dass der Körper die für die azotometrischen Versuche nötige Reinheit besass.

Verhalten der diazotierten o-Toluidinsulfosäure 1, 2, 5 beim Diazotieren und Verkochen in

A. Eisessig.

5 kbcm einer $^1/_2$n-Lösung des o-toluidinsulfosauren Natriums wurden mit 250 kbcm Eisessig versetzt und mit der theoretischen Menge n-Natriumnitritlösung diazotiert. Nach dem Verdrängen der Luft durch Kohlensäure wurde verkocht und der entwickelte Stickstoff in das Azotometer übergetrieben.

Gemessenes Stickstoffvolumen: 62 kbcm.
Temperatur: 19° C.
Druck: 751 mm.
Prozente Stickstoff: 100. Prozente Indazol: ·/·

B. 2n-Schwefelsäure.

Dieselben Mengen wie unter A. wurden in überschüssiger 2n-Schwefelsäure diazotiert und verkocht.

Gemessenes Stickstoffvolumen: 63 kbcm.
Temperatur: 17° C.
Druck: 751 mm.
Prozente Stickstoff: 100. Prozente Indazol: ·/·

C. 2n-Natriumkarbonatlösung.

Das Diazotieren erfolgte wie unter B.; dann wurde mit 2n-Sodalösung alkalisch gemacht und verkocht.

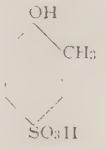
Gemessenes Stickstoffvolumen: 21 kbcm.
Temperatur: 20° C.
Druck: 747 mm.

[1]) Wynne Soc. 61. 1040.

Diese Zahlen entsprechen einer Stickstoffentwickelung von 35 %. Die anfangs farblose Lösung färbte sich beim Verkochen intensiv rot, was auf die Bildung von Oxyazokörper schliessen liess. Ob sich Indazol gebildet hatte — die entwickelte Stickstoffmenge liess die Möglichkeit zu —, darüber musste die Untersuchung der beim Verkochen einer grösseren Substanzmenge erhaltenen Produkte entscheiden. Zu diesem Zwecke wurden 10 gr der 1, 2, 5 o-Toluidinsulfosäure diazotiert und die so erhaltene saure Lösung nebst dem darin suspendierten Niederschlage in siedende 2n-Sodalösung eingetropft. Nach halbstündigem Kochen wurde die beim Umkrystallisieren störende Soda in Natriumchlorid verwandelt und das Ganze auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft. Es gelang nun auf keine Weise, aus diesem Rückstande mit den verschiedensten Lösungsmitteln und unter Anwendung der verschiedensten Metallsalze andere Produkte als Chlornatrium und gefärbte Substanzen, offenbar Oxyazokörper zu isolieren. In andern Fällen war das gebildete Indazol in Form eines Salzes immer leicht zu isolieren, wie später gezeigt werden wird. Die Bildung von Indazol musste also, wenn überhaupt, nur spurenweise erfolgt sein. Die Bildung von Oxyazokörper wurde bestätigt durch Ausfärben auf Wolle, wobei eine orangegelbe Färbung erhalten wurde.

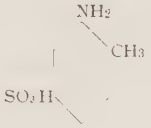
Die 1, 2, 5 o-Toluidinsulfosäure ist also nicht fähig, beim Verkochen ihrer Diazoverbindung mit den drei angewandten Lösungsmitteln Indazol zu liefern. Beim Verkochen mit Säuren liefert sie nur Kresolsulfosäure, beim Verkochen in Sodalösung neben Oxyazokörper höchstens Spuren von Indazol.

Die beim Verkochen mit Eisessig und Schwefelsäure entstehende o-Kresolsulfosäure



wurde bereits von Gerver[1]) und von Nevile und Winther[2]) auf demselben Wege dargestellt. Ferner erhielt sie Hantke[3]) durch Sulfonieren von o-Kresol in der Kälte.

Darstellung und Untersuchung der Orthotoluidinsulfosäure.



Diese Verbindung wurde nach der Vorschrift von Kuhlberg und Beilstein[4]) durch Sulfonieren von o-Nitrotoluol und Reduktion der so erhaltenen Nitrotoluolsulfosäure erhalten. Ich verfuhr folgendermassen:

Frisch destilliertes o-Nitrotoluol wurde unter Kühlung mit Eiswasser allmählich in 25%ige rauchende Schwefelsäure eingetragen. Die Mengenverhältnisse waren so gewählt, dass auf ein Molekül Nitrotoluol ein Molekül SO_3 kam. Nachdem fast alles Öl sich gelöst hatte — eine geringe Quantität, jedenfalls beigemengtes m-Nitrotoluol, blieb ungelöst —, wurde bei gewöhnlicher Temperatur unter häufigem Umschütteln eine Weile stehen gelassen. Dann liess ich das Säuregemisch unter Umrühren in die vierfache Menge kaltgesättigter Kochsalzlösung fliessen, wobei mit Eiswasser gekühlt wurde. Nach ganz kurzer Zeit schied sich das Natriumsalz als dicker Brei ab. Dieses Salz wurde abgesaugt und auf Ton gepresst. Alsdann wurde es aus heissem Wasser umkrystallisiert. Aus der heissen Lösung wurde vor dem Filtrieren durch Einleiten von Wasserdampf das beigemengte Öl entfernt. Beim Erkalten schied sich das Salz in prachtvoll schillernden Blättern ab. Bevor ich nun zur Reduktion schritt, stellte ich, um mich von der Abwesenheit von Isomeren zu überzeugen, das Sulfochlorid und aus diesem das Sulfamid dar. Stimmten die Schmelz-

[1]) A. 169. 386.
[2]) B. XIII 1946.
[3]) B. XX 3210.
[4]) A. 155. 18.

punkte dieser Körper, so war ich auch meiner Amidoverbindung sicher, da durch Reduktion nur die entsprechende o-Toluidinsulfosäure entstehen konnte. Das Sulfamid krystallisierte aus heissem Wasser in Form schwach gelblich gefärbter Nadeln. Dieser Körper wurde bereits von Otto und Gruber[1]) dargestellt und beschrieben. Die eben genannten Darsteller geben an, dass ihr Produkt bei 128° schmelze. Nun schmolz mein Produkt aber konstant bei 142—143°. Nach dem Verfahren, das ich eingeschlagen hatte, konnte ein anderer Körper nicht gut vorliegen. Ich fand nun, dass das Nitrosulfamid bei der Reduktion mit Schwefelammonium nach Paysan[2]) in ein Amidosulfamid vom Schmelzpunkt 175° übergeht. Ich löste daher mein Produkt in heissem Ammoniak auf und leitete in der Hitze Schwefelwasserstoff ein. Nach dem Abfiltrieren und Erkalten schied sich die Amidoverbindung in Form gelblicher Nadeln ab, die konstant bei 175° schmolzen. Da Paysan sagt, er habe diesen Körper durch Reduktion des Nitrosulfamides vom Schmelzpunkt 128 erhalten, und er denselben Körper wie ich erhielt, so ist wohl anzunehmen, dass er den reinen Nitrokörper in Händen hatte, aber eine Kontrollbestimmung des Schmelzpunktes unterliess. Die so charakterisierte Nitrotoluolsulfosäure wurde nun reduziert. Als Reduktionsmittel benützte ich zuerst Natriumdisulfid. Die Lösung des nitrotoluolsulfosauren Natriums wurde mit anderthalb Molekülen Natriumdisulfid, erhalten durch Lösen der entsprechenden Menge Schwefel in einer Lösung des Sulfides $Na_2 S \cdot 9 H_2 O$, versetzt und dieses Gemisch etwa zwei Stunden gekocht. Die Reduktion verlief nach folgender Gleichung:

$$C_6 H_3 C H_3 S O_3 Na N O_2 + Na_2 S_2 + H_2 O = Na_2 S_2 O_3 + C_6 H_3 C H_3 S O_3 Na N H_2.$$

Alsdann wurde angesäuert, zum Zusammenballen des Schwefels nochmals aufgekocht und heiss filtriert. Beim Erkalten schied sich die Amidosulfosäure in Nadeln ab. Bei diesem Verfahren war aber die Ausbeute so schlecht und das erhaltene Produkt so unrein, dass ich vorzog, mit Zinn und

[1]) A. 145. 23.
[2]) A. 221. 210.

Salzsäure zu reduzieren. Auf diese Weise erhielt ich die Sulfosäure nach einmaligem Umkrystallisieren zinnfrei und mit guter Ausbeute. Sie bildet grosse glasglänzende Nadeln.

Verhalten der diazotierten o-Toluidinsulfosäure 1, 2, 4 beim Verkochen in

A. Eisessig.

5 kbcm einer $^1/_2$n-Lösung des amidotoluolsulfosauren Natriums wurden mit 250 kbcm Eisessig versetzt, mit der theoretischen Menge Nitrit diazotiert und verkocht.

Gemessenes Stickstoffvolumen: 57,8 kbcm.
Temperatur: 20 ° C.
Druck: 738 mm.

Prozente Stickstoff: 92,4. Indazol? (konnte nicht isoliert werden)

B. 2n-Schwefelsäure.

Dieselben Mengen wie unter A. wurden in überschüssiger 2n-Schwefelsäure diazotiert und verkocht.

Gemessenes Stickstoffvolumen: 63,2 kbcm.
Temperatur: 20 ° C.
Druck: 731 mm.

Prozente Stickstoff: 100. Prozente Indazol: -/-

C. 2n-Natriumkarbonatlösung.

Dieselben Mengen wie unter B. wurden in schwefelsaurer Lösung diazotiert, mit 2n-Sodalösung alkalisch gemacht und verkocht.

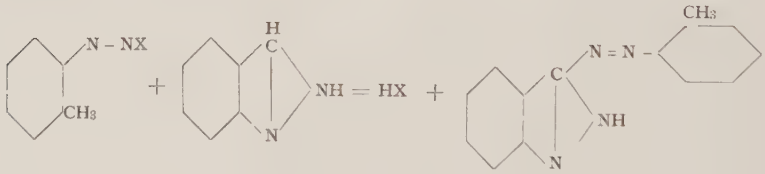
Gemessenes Stickstoffvolumen: 28 kbcm.
Temperatur: 14,5 ° C.
Druck: 748 mm.

Prozente Stickstoff: 45,8. Indazol? (konnte nicht isoliert werden)

Es entstand beim Verkochen eine intensiv rot gefärbte Lösung. Während beim Verkochen in Schwefelsäure der ge-

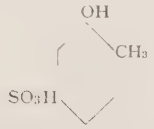
samte Stickstoff in Freiheit gesetzt wurde, blieben beim Verkochen mit Eisessig 8 %, beim Verkochen mit Natriumkarbonat 54 % gebunden. Auch hier wiederum musste die Anwendung grösserer Mengen und Untersuchung der entstehenden Produkte Aufschluss geben. Durch Diazotieren und Verkochen mit Eisessig einer grösseren Substanzmenge suchte ich zunächst festzustellen, ob die 8 % Stickstoff, die gebunden geblieben waren, in Form von Indazol vorlagen. Es gelang mir indes nicht, aus dem Reaktionsprodukte einen stickstoffhaltigen Körper in einer zur Analyse hinreichenden Quantität und Qualität zu isolieren. Es bleibt daher immer fraglich, ob sich überhaupt Indazol gebildet hat.

Bei der Verkochung mit Natriumkarbonat deutete die starke Färbung der entstandenen Lösung auf die Bildung von Oxyazokörper. Die Bildung von Oxyazokörper wurde auch hier wieder durch Ausfärben auf Wolle bewiesen. Der quantitativen Bildung von Oxyazokörper entsprechen 50 % Stickstoff; mithin entfallen auf etwa gebildetes Indazol 4,2 %, also jedenfalls eine sehr geringe Quantität. Die Bildung von Bamberger'schem Azokörper in grösseren Mengen war ebenfalls ausgeschlossen, da bei der Entstehung dieses Körpers überhaupt kein Stickstoff entweicht, wie aus nachstehender Gleichung erhellt:



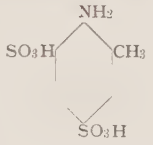
Immerhin untersuchte ich den Rückstand der Soda-Verkochung. Derselbe enthielt den gelben Oxyazokörper in einer Menge, die, im Verein mit der quantitativen Stickstoffbestimmung, beweist, dass sich Indazol nur spurenweise gebildet haben kann. Jedenfalls konnte ein derartiger Körper nicht isoliert werden. Die 1, 2, 4 o-Toluidinsulfosäure ist also ebensowenig wie die Säure 1, 2, 5 zur Indazolbildung befähigt.

Die beim Verkochen in saurer Lösung entstehende Kresolsulfosäure:



wurde bereits von Hayduck[1]) auf demselben Wege gewonnen. Ferner erhielt sie Hantke durch Erhitzen von o-Kresol mit Schwefelsäure auf dem Wasserbade während 5—6 Stunden.

Darstellung und Untersuchung der o-Toluidindisulfosäure:



Diese Verbindung wurde nach den Angaben von Gurwitsch[2]) folgendermassen dargestellt:

Entwässerte o-Toluidinsulfosäure (2,5) wurde mit 25%iger rauchender Schwefelsäure eine Stunde lang im Ölbade auf 160° erhitzt. Es wurde das Doppelte der theoretischen Menge an Schwefelsäure genommen. Beim Eingiessen des Reaktionsgemisches in wenig Eiswasser schied sich der grösste Teil der Disulfosäure als feines Krystallmehl ab. Gurwitsch verarbeitete das so erhaltene Produkt direkt weiter. Da ich jedoch für die azometrischen Versuche ganz reines Material brauchte und der hier vorliegende Körper noch stark gefärbt war, zog ich vor, die Säure als Baryumsalz zu reinigen. Dieses Salz erhält man sehr rein durch Versetzen seiner konzentrierten wässerigen Lösung mit Alkohol. Es krystallisiert mit drei Molekülen Krystallwasser und wurde zuerst von Hasse[3]) beschrieben. Von diesem Salz stellte ich eine n/4-Lösung her.

[1]) A. 174. 214.
[2]) Diss. Basel 1895.
[3]) A. 230. 288.

Verhalten der diazotierten o-Toluidindisulfosäure beim Verkochen in

A. Eisessig.

10 kbcm obiger Lösung wurden mit 250 kbcm Eisessig versetzt, mit der theoretischen Menge Nitrit diazotiert und verkocht

Gemessenes Stickstoffvolumen: 62,6 kbcm.
Temperatur: 21 ° C.
Druck: 743 mm.

Prozente Stickstoff: 99,47. Prozente Indazol: Spuren (?).

B. 2 n-Schwefelsäure.

Dieselben Mengen wie oben wurden mit überschüssiger 2 n-Schwefelsäure versetzt, diazotiert und verkocht.

Gemessenes Stickstoffvolumen: 61,6 kbcm.
Temperatur: 19 ° C.
Druck: 738 mm.

Prozente Stickstoff: 98,4. Prozente Indazol: Spuren (?).

C. 2 n-Natriumkarbonatlösung.

Dieselben Mengen wie unter A. & B. wurden diazotiert und nach dem Neutralisieren mit überschüssiger Sodalösung verkocht.

Gemessenes Stickstoffvolumen: 9,6 kbcm.
Temperatur: 18 ° C.
Druck: 741 mm.

Prozente Stickstoff 15,42. Prozente Indazol: 84.58.

Schon beim Neutralisieren der Diazolösung mit Natriumkarbonat trat eine Gelbfärbung auf. Es muss also schon in der Kälte eine teilweise Zersetzung des Diazokörpers stattgefunden haben. Dann entsprach die geringe Stickstoffentwickelung beim Verkochen einer reichlichen Indazolbildung, oder aber die Zersetzung hatte schon in der Kälte in reichlichem Masse im anderen Sinne stattgefunden; beim Durch-

leiten von Kohlendioxyd zur Verdrängung der Luft war dann der Stickstoff ausgetrieben worden, bevor zur Messung geschritten werden konnte. Der letztere Fall schien mir übrigens nicht wahrscheinlich. Durch Diazotieren und Verkochen einer grösseren Substanzmenge suchte ich Klarheit zu bekommen. 10 gr des o-toluidindisulfosauren Baryums wurden in möglichst wenig Wasser gelöst, die nötige Menge Nitrit zugesetzt und die Mischung in kalte Salzsäure eingetropft. Die Diazoverbindung schied sich nach kurzer Zeit als feiner Krystallbrei ab. Die Lösung samt dem darin suspendierten Niederschlage wurde nun in siedende 2 n-Sodalösung eingetropft. Es entstand eine schwach gelbgefärbte Lösung, welche von dem gebildeten Baryumkarbonat abfiltriert und auf dem Wasserbad eingeengt wurde. Das beim Umkrystallisieren störende Natriumkarbonat wurde in Chlorid verwandelt und vollends zur Trockene eingedampft. Der Trockenrückstand, der viel weniger gefärbt war als die beim Verkochen der obenerwähnten Monosulfosäuren erhaltenen Produkte, wurde aus heissem Wasser umkrystallisiert. Beim Erkalten schieden sich aus der Lösung kleine Nadeln ab, die nur noch schwach gefärbt waren. Durch abermaliges Umkrystallisieren aus 50%gem Alkohol wurden farblose Nadeln erhalten, die, wie eine qualitative Prüfung zeigte, Stickstoff enthielten. Die Tatsache, dass sich der Körper ziemlich leicht reinigen liess — schon nach der zweiten Krystallisation war die Mutterlauge fast farblos — lässt erkennen, dass die azotometrisch ermittelte Ausbeute an Indazol der tatsächlichen ziemlich entspricht. Die gravimetrisch ermittelte Ausbeute betrug rund 50%. Zieht man die durch das wiederholte Umkrystallisieren verursachten Verluste in Rechnung, so entspricht die gebildete Indazolmenge ziemlich dem Ergebnis der Stickstoffbestimmung. Ich versuchte nun zunächst aus der Lösung des Natriumsalzes, denn als solches lag die Indazoldisulfosäure offenbar vor, die freie Säure auszufällen. Dieser Versuch scheiterte indes an der ungemein leichten Löslichkeit der Säure.

Ich analysierte sie daher als Natriumsalz.

Analysenresultate:

Krystallwasser: 0,5799 gr der lufttrockenen Substanz verloren beim Erhitzen auf 150° 0,1245 gr H_2O.

Berechnet für 5 Mol. Krystallwasser: 21,84 %
gef.: 21,47 %

Natrium: I. 0,3739 gr der lufttrockenen Substanz lieferten 0,1294 gr $Na_2 S O_4$.

Prozente Na ber.: 11,16
gef.: 11,20

Natrium: II. 0,2642 gr der entwässerten Substanz lieferten 0,1157 gr $Na_2 S O_4$

Prozente Na ber.: 14,28
gef.: 14,18

Schwefel: 0,2099 gr. der entwässerten Substanz lieferten 0,3062 gr. Ba S O_4.

Prozente S ber.: 19,87
gef.: 20,00

Stickstoff: 0,1717 gr. der entwässerten Substanz lieferten 13,7 kbcm. Stickstoff, gemessen bei 19° C. und 753 mm Druck.

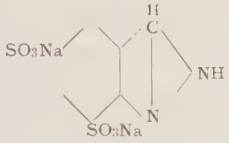
Prozente N ber.: 8,69
gef.: 9,08

Kohlenstoff und Wasserstoff: 0,2646 gr. der entwässerten Substanz lieferten 0,2523 gr. $C O_2$ und 0,0462 gr. $H_2 O$.

Prozente C ber.: 26,08
gef.: 26,00
Prozente H ber.: 1,24
gef.: 1,95

In Anbetracht dessen, dass der Körper nur vier Atome Wasserstoff enthält, und dass die Verbrennung mit Bleichromat erfolgte, hat der etwas zu hohe Wasserstoffgehalt nichts Befremdendes.

Auf Grund der Bildungsweise und der Analysenresultate kommt dem Körper die Formel

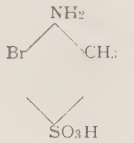


zu

Nach Gurwitsch soll sich beim Verkochen der Diazoverbindung mit Schwefelsäure 40 % Indazol bilden, worauf er aus der Analyse des Rohproduktes schloss. Mir gelang die Überführung in Indazol nur beim Arbeiten in alkalischer Lösung. Die freie Säure lässt sich, wie schon erwähnt, wegen ihrer leichten Löslichkeit nicht gut isolieren.

Die beim Verkochen in saurer Lösung entstehende o-Kresoldisulfosäure wurde zuerst von Hasse [1]) auf demselben Wege dargestellt.

Darstellung und Untersuchung der Brom-Orthotoluidinsulfosäure:



Diese Verbindung wurde nach der Vorschrift von Rebert [2]) durch Bromieren der 2,5 o-Toluidinsulfosäure folgendermassen dargestellt:

100 gr der Sulfosäure wurden in eine Lösung von 21,4 gr Natriumhydroxyd in 500 kbcm Wasser eingetragen. Zu dieser Lösung liess ich eine solche von 85,5 gr Brom und 42,8 gr Natriumhydroxyd in 500 kbcm Wasser fliessen. Diese Vermischung erfolgte unter Wasserkühlung. Sobald die Lösungen vereinigt waren, goss ich unter Umrühren auf Eis, dem die nötige Menge Salzsäure zugesetzt war. Nach kurzer

[1]) B. 230. 293.
[2]) Bütterlin Diss. Basel 1904.

Zeit schied sich die Bromverbindung als braunes Krystallpulver ab. Die abgesaugten und getrockneten Krystalle wurden aus heissem Wasser umkrystallisiert, wobei braune, schmierige Produkte in geringer Menge auf dem Filter blieben. Das beim Erkalten ausgeschiedene Produkt war nicht völlig alkalilöslich, indem beim Versetzen mit Alkali ein Rückstand blieb. Derselbe konnte aus der alkalischen Lösung durch Einleiten von Wasserdampf entfernt werden und erwies sich bei der Untersuchung als Dibromtoluidin vom Schmelzpunkt 50°. Es hatte also beim Bromieren eine teilweise Verdrängung der Sulfogruppe stattgefunden. Durch Ansäuren der alkalischen Lösung und nochmaliges Umkrystallisieren der ausgefällten Säure erhielt ich ein völlig reines Produkt, was auch dadurch bestätigt wurde, dass der Schmelzpunkt des aus meinem Körper hergestellten Dibromtoluolsulfamides bei der ersten Krystallisation den richtigen Schmelzpunkt 214[1]) hatte.

Verhalten der diazotierten Brom-o-Toluidinsulfosäure beim Verkochen in

A. Eisessig.

10 kbcm einer $^1/_2$-n Lösung des Brom-toluidinsulfosauren Natriums wurden mit 250 kbcm Eisessig versetzt, mit der theoretischen Menge Nitrit diazotiert und verkocht.

Gemessenes Stickstoffvolumen: 10 kbcm.
Temperatur: 19° C.
Druck: 748 mm.

Prozente Stickstoff: 8. Prozente Indazol: 92.

B. 2 n-Schwefelsäure.

5 kbcm obiger Lösung wurden in überschüssiger 2 n-Schwefelsäure diazotiert und verkocht.

Gemessenes Stickstoffvolumen: 29,4 kbcm.
Temperatur: 16° C.
Druck: 748 mm.

Prozente Stickstoff: 48,2. Indazol: Mit Azokörper stark verunreinigt, nicht rein isoliert.

[1]) Wynne Soc. 61. 1038.

C. 2 n-Natriumkarbonatlösung.

Nach dem Diazotieren wie unter B. wurde mit 2 n-Sodalösung alkalisch gemacht und verkocht.

Gemessenes Stickstoffvolumen: 16,8 kbcm.
Temperatur: 15 ° C.
Druck: 747 mm.

Prozente Stickstoff: 27,6. Indazol: Mit Azokörper stark verunreinigt. Braunrote Lösung.

Zur Charakterisierung der Brom-Indazolsulfosäure wurden 10 gr. der Brom-o-Toluidinsulfosäure in der berechneten Menge Natronlauge gelöst, die nötige Menge Nitrit zugesetzt und in gekühlten Eisessig eingetropft Nach einiger Zeit schied sich die Diazoverbindung als feines Krystallmehl ab. Das Ganze wurde nun in siedenden Eisessig eingetropft. Es entstand eine gelbe Lösung, die noch eine Stunde lang am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt wurde. Alsdann wurde der grösste Teil des Eisessigs abdestilliert und der Rest auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft. Nach dem Trocknen lag eine stark gelbgefärbte Masse vor, die durch mehrmaliges Umkrystallisieren gereinigt wurde. Als Krystallisiermittel ist 50 %iger Alkohol sehr geeignet. Im Wasser ist das Produkt viel löslicher. Es bildet kleine farblose Nadeln. Die Versuche, aus der konzentrierten Lösung des vorliegenden Salzes die freie Säure auszufällen, scheiterten auch hier wieder. Ich analysierte daher das Natriumsalz.

Analysenresultate:

Krystallwasser: I. 0,4236 gr der lufttrockenen Substanz verloren beim Erhitzen auf 150 ° 0,0451 gr H_2O.

% H_2O berechnet für 2 Mol. Krystallwasser: 10,74.
gef.: 10,64.

II. 0,2990 gr verloren 0,0320 gr H_2O.
% H_2O ber: 10,74
gef.: 10,70

Natrium: I. 0,3116 gr der lufttrockenen Substanz lieferten 0,0644 gr Na_2SO_4.

% Na ber: 6,86
gef.: 6,69

II. 0,3208 gr der entwässerten Substanz lieferten 0,0723 gr $Na_2 S O_4$.

% Na ber: 7,69
gef.: 7,30

(das entwässerte Salz ist sehr hygroskopisch.)

Schwefel: 0,2993 gr der lufttrockenen Substanz lieferten 0,2116 gr $Ba S O_4$.

% S ber.: 9,55
gef.: 9,70

Brom: 0,3526 gr der lufttrockenen Substanz lieferten 0,1988 gr AgBr.

% Br ber.: 23,88
gef.: 23,99

Stickstoff: I. 0,19065 gr der lufttrockenen Substanz lieferten 14,9 kbcm Stickstoff, gemessen bei 21° C und 739 mm Druck.

% N ber.: 8,35
gef.: 8,64

II. 0,3695 gr der lufttrockenen Substanz lieferten 50,2 kbcm Stickstoff, gemessen bei 32° C und 743 mm Druck.

% N ber.: 8,35
gef.: 8,75

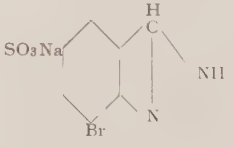
III. 0,2206 gr der entwässerten Substanz lieferten 19,2 kbcm Stickstoff, gemessen bei 19° C und 740 mm Druck.

% N ber.: 9,36
gef.: 9,76

IV. 0,2273 gr der entwässerten Substanz lieferten 20,9 kbcm Stickstoff, gemessen bei 30° C und 742 mm Druck.

% N ber.: 9,36
gef.: 9,73

Auf Grund seiner Bildungsweise und obiger Analysenresultate kommt dem Körper die Formel zu:



Das Baryumsalz wurde durch Neutralisieren der beim Verkochen der Diazoverbindung erhaltenen essigsauren Lösung mit Baryumkarbonat und Umkrystallisieren des Rückstandes aus heissem Wasser erhalten. Es krystallisiert in farblosen kleinen Nadeln, die 6 Mol. Krystallwasser halten.

Analysenresultate:

0,2195 gr des lufttrockenen Salzes verloren beim Erhitzen auf 150° 0,0291 gr H_2O.

ber. für 6 Mol. Krystallwasser: 13,55 % H_2O
gef.: 13,25

0,2401 gr des lufttrockenen Salzes lieferten 0,0692 gr $BaSO_4$.

% Ba ber.: 17,18
gef.: 16,94

Durch Versetzen der Lösung des Baryumsalzes mit der theoretischen Menge Schwefelsäure und Filtrieren erhält man eine Lösung der freien Brom-Indazolsulfosäure. Auch aus der konzentrierten Lösung scheiden sich kleine Krystalle aus. Beim Eindampfen zur Trockene erhält man schlecht ausgebildete Krystallkrusten. Zur vollständigen Reinigung und Krystallisierung der Säure fand ich kein geeignetes Lösungsmittel.

Gurwitsch[1]) schloss aus der Analyse des beim Verkochen erhaltenen Rohproduktes auf die Bildung von 80 % Indazol. Er arbeitete damals in schwefelsaurer Lösung. Da er das Produkt nicht weiter reinigte, ist seiner Stickstoffbestimmung wenig Wert beizulegen, weil das Rohprodukt alle stickstoffhaltigen Verunreinigungen enthalten musste. Dass sich nicht reines Indazol gebildet hatte, beweist meine quantitative Diazotierung und Verkochung, bei welcher 48 % Stickstoff in Freiheit gesetzt wurden.

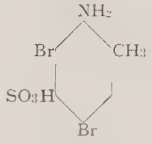
Die Brom-o-Toluidinsulfosäure ist also zur Indazolbildung befähigt und gibt am meisten Indazol beim Verkochen ihrer Diazoverbindung mit Eisessig. Ihr Verhalten entspricht einigermassen dem des entsprechenden Brom-o-Toluidins, das mit

[1]) Diss. Basel 1895.

Eisessig 30%, mit Mineralsäure kein Indazol liefert.[1]) Die Sulfogruppe scheint hier, so wenig sie für sich allein in den Monosulfosäuren zur Indazolbildung befähigt, diese Fähigkeit des Broms zu erhöhen.

Die als Nebenprodukt entstehende Brom-o-Kresolsulfosäure wurde bereits von Claus und Jackson[2]) durch Einwirkung von Brom auf die entsprechende o-Kresolsulfosäure erhalten und studiert.

Darstellung und Untersuchung der Dibromorthotoluidinsulfosäure:



Diese Verbindung wurde zuerst von Hayduck[3]) durch Einwirkung von Brom auf die wässerige Lösung der 2—4 o-Toluidinsulfosäure erhalten. Ich stellte sie analog der oben untersuchten Monobromverbindung dar, indem ich die 2—4 o-Toluidinsulfosäure in Natronlauge löste und diese Lösung mit einer alkalischen Bromlösung, die das Doppelte der für die Monobromverbindung nötigen Menge enthielt, vermischte. Das gut durchgeführte Gemenge wurde dann auf Eis gegossen, das die nötige Menge Salzsäure enthielt. Die ganze Masse erstarrte zu einem ziegelrot gefärbten Brei. Die abgesaugte und getrocknete Säure wurde dann aus heissem Wasser, in dem sie schwer löslich ist, umkrystallisiert. Die Angabe Hayducks, dass sich bei der Bromierung kein Bromtoluidin bildet, bestätigte sich durchaus, indem das Reaktionsprodukt in Alkali völlig löslich war. Eine teilweise Verdrängung der Sulfogruppe, wie sie beim Bromieren der 2—5 o-Toluidinsulfosäure erfolgt war, tritt hier, bei freier ortho- und para-Stellung, nicht ein.

[1]) Bütterlin Diss. Basel 1904.
[2]) J. 38. 334.
[3]) A. 172. 211.

Verhalten der diazotierten Dibrom-o-Toluidinsulfosäure beim Verkochen in

A. Eisessig.

10 kbcm einer $\frac{n}{5}$ Lösung des dibromorthotoluidinsulfosauren Natriums wurden mit 250 kbcm Eisessig versetzt, mit der theoretischen Menge Nitrirt diazotiert und verkocht.

Gemessenes Stickstoffvolumen:	17,1 kbcm.
Temperatur:	17° C.
Druck:	741 mm.

Prozente Stickstoff: 34,46. Prozente Indazol: 65,54.

B. 2n Schwefelsäure.

Dieselben Mengen wie unter A. wurden diazotiert und verkocht.

Gemessenes Stickstoffvolumen:	37,3 kbcm.
Temperatur:	16° C.
Druck:	745 mm.

Prozente Stickstoff: 76. Prozente Indazol: 24.

Die entstandene Lösung war nur schwach gefärbt.

C. 2n Natriumkarbonatlösung.

Dieselben Mengen wie unter A. und B. wurden in überschüssiger 2n Schwefelsäure diazotiert und nach dem Neutralisieren mit 2n Sodalösung verkocht.

Gemessenes Stickstoffvolumen:	17,2 kbcm.
Temperatur:	20° C.
Druck:	742 mm.

Prozente Stickstoff: 34,28. Indazol mit gefärbten Körpern stark verunreinigt; dunkelrote Lösung.

Zur Charakterisierung der Dibromindazolsulfosäure wurden 10 gr der Amidosulfosäure in der berechneten Menge Natronlauge gelöst, mit der nötigen Menge Nitrit versetzt und in

gekühlten Eisessig eingetropft. Nach einiger Zeit schied sich die Diazoverbindung aus. Nach vollendeter Diazotierung wurde die Lösung samt dem Niederschlage in siedenden Eisessig eingetropft und eine Stunde lang am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Abdestillieren des Eisessigs und Eindampfen zur Trockene lag eine gelbgefärbte Masse vor, in welcher kleine Nadeln zu erkennen waren. Beim Umkrystallisieren aus Wasser erhielt ich sehr schön ausgebildete Nadeln, die durch eine weitere Krystallisation völlig farblos wurden. Auch aus 96%igem Alkohol erhält man schöne Nadeln. Ich versuchte zunächst wieder, aus der konzentrierten Salzlösung die freie Säure auszufällen, jedoch ohne Erfolg. Die Analyse des Natriumsalzes lieferte folgende Resultate:

Krystallwasser:

I. 0,4866 gr der lufttrockenen Substanz verloren beim Erhitzen auf 150° 0,0439 gr H_2O.

ber. für 2 Mol. Krystallwasser: 8,69%
gef.: 9,02

II. 0,7636 gr verloren 0,0667 gr H_2O.

% H_2O ber.: 8,69
gef.: 8,73

Natrium:

I. 0,2900 gr des lufttrockenen Salzes lieferten 0,0485 gr Na_2SO_4.

% Na ber.: 5,55
gef.: 5,41

II. 0,2956 gr der entwässerten Substanz lieferten 0,0559 gr Na_2SO_4.

% Na ber.: 6,08
gef.: 6,12

Schwefel:

0,5406 gr der entwässerten Substanz lieferten 0,3391 gr $BaSO_4$.

% S ber.: 8,46
gef.: 8,61

Brom:

0,2574 gr der entwässerten Substanz lieferten 0,2567 gr Ag Br.

% Br ber.: 42,32
gef.: 42,42

Stickstoff:

I. 0,2663 gr der lufttrockenen Substanz lieferten 16,9 kbcm Stickstoff, gemessen bei 17° C. und 742,5 mm Druck.

% N ber.: 6,76
gef.: 7,17

II. 0,3798 gr der lufttrockenen Substanz lieferten 22,8 kbcm Stickstoff, gemessen bei 18° C. und 748 mm Druck.

% N ber.: 6,76
gef.: 6,82

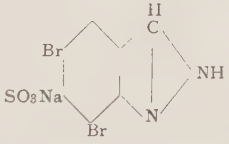
III. 0,1448 gr der entwässerten Substanz lieferten 9,6 kbcm Stickstoff, gemessen bei 23° C. und 744 mm Druck.

% N ber.: 7,39
gef.: 7,30

IV. 0,1695 gr der entwässerten Substanz lieferten 12 kbcm Stickstoff, gemessen bei 19° C. und 732 mm Druck.

% N ber.: 7,39
gef.: 7,82

Auf Grund seiner Bildungsweise und obiger Analysenresultate kommt dem Körper die Formel zu:



Das Baryumsalz entsteht in Form schwerlöslicher Nadeln, wenn man eine kaltgesättigte Lösung des Natriumsalzes mit einer solchen von Chlorbaryum versetzt. Es krystallisiert mit 6 Mol. Krystallwasser.

Analysenresultate.

0,5528 gr des lufttrockenen Salzes verloren beim Erhitzen auf 150° 0,0631 gr H_2O.

Ber. für 6 Mol. Krystallwasser: 11,30 %
gef.: 11,41 %

0,3978 gr des lufttrockenen Salzes lieferten 0,0952 gr $BaSO_4$.

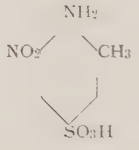
% Ba ber.: 14,34
gef.: 14.07

Die freie Säure lässt sich auch nur durch Zersetzen des Baryumsalzes mit Schwefelsäure und Eindampfen der vom Baryumsulfat abfiltrierten Lösung gewinnen

Nach Federmann[1]) liefert das 3—5 Dibromorthotoluidin beim Verkochen seiner Diazoverbindung 75 % Indazol. Die Sulfosäure dagegen liefert im günstigsten Falle nur 65 %. Ein drittes Bromatom an Stelle der Sulfogruppe ermöglicht die Bildung von 90—95 % Indazol. Hier scheint also die Sulfogruppe eher störend auf die Indazobildung einzuwirken.

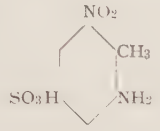
Die Dibromkresolsulfosäure, welche beim Verkochen der Diazoverbindung als Nebenprodukt entsteht, wurde bereits von Hayduck[2]) auf demselben Wege gewonnen. Er charakterisierte sie als Baryum- und Kaliumsalz.

Darstellung und Untersuchung der Nitro-Orthotoluidinsulfosäure:



[1]) Unveröffentlichte Arbeit.
[2]) A. 174. 353.

Nachdem Gurwitsch[1]) gezeigt hatte, dass die Nitro-Orthotoluidinsulfosäure beistehender Struktur:



beim Verkochen ihrer Diazoverbindung nur die entsprechende Nitro-o-Kresolsulfosäure liefert, unternahm ich die Untersuchung der obenerwähnten isomeren Verbindung auf Indazolbildung. Ich stellte den Körper nach der Vorschrift von Nietzki und Pollini[2]) folgendermassen dar:

Das Natriumsalz der 2—5 o-Toluidinsulfosäure wurde mit Essigsäureanhydrid acht Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Alsdann wurde bis zur beginnenden Krystallisation abdestilliert. Nach dem Erkalten wurde die Acetylverbindung abgesaugt und auf Ton getrocknet. Das so erhaltene trockene Produkt wurde in der fünffachen Menge konzentrierter Schwefelsäure gelöst und bei 5° mit der berechneten Menge konzentrierter Salpetersäure nitriert. Durch Eingiessen des Säuregemisches in Eiswasser, dessen Menge durch Ausprobieren genau ermittelt werden muss, erhält man den grössten Teil der nitrierten Acetylverbindung als Krystallbrei. Die abgesaugte Nitro-Acetoorthotoluidinsulfosäure wurde nun durch Kochen mit in Wasser aufgeschlämmten Baryumkarbonat in ihr Baryumsalz verwandelt, wobei gleichzeitig die Acetylgruppe abgespalten wurde. Die Lösung des Baryumsalzes wird nach dem Filtrieren mit Kaliumkarbonat versetzt, vom ausgefällten Baryumkarbonat abfiltriert und schliesslich stark eingeengt. Aus der konzentrierten Lösung wird durch starke Kalilauge das Kaliumsalz in Form orangeroter Nadeln ausgefällt. Durch Absaugen, nochmaliges Lösen und Fällen sowie durch gründliches Auswaschen mit Alkohol reinigte ich das Produkt. Um festzustellen, ob es die für die azometrischen Versuche nötige

[1]) Diss. Basel 1895.
[2]) B. XXIII. 138.

Reinheit besass, führte ich eine Kaliumbestimmung aus, wobei folgendes Resultat erhalten wurde:

0,3116 gr des Salzes lieferten 0,0994 gr K_2SO_4.

% K ber.: 14,44
gef.: 14,49

Will man gut ausgebildete Nadeln erhalten, so muss man den Niederschlag mit der überstehenden alkalischen Lösung schwach erwärmen und langsam erkalten lassen. Man hüte sich aber vor zu starkem Erhitzen, da sonst unter Ammoniakentwicklung Nitrokresolsulfosäure entsteht. Es entspricht dies Verhalten der Regel, dass die orthonitrierten Amine die Amidogruppe leicht gegen die Hydroxylgruppe vertauschen, wenn sie mit Alkali erwärmt werden.

Verhalten der diazotierten Nitroorthotoluidinsulfosäure beim Verkochen in

A. Eisessig.

0,2032 gr des nitroorthotoluidinsulfosauren Kaliums wurden in möglichst wenig Wasser gelöst, mit viel überschüssigem Eisessig versetzt, mit der theoretischen Menge Nitrit diazotiert und verkocht.

Gemessenes Stickstoffvolumen: 4,8 kbcm.
Temperatur: 20° C.
Druck: 745 mm.

Prozente Stickstoff: 25,53. Prozente Indazol: 74,47.

B. 2n-Schwefelsäure.

0,2404 gr wurden in überschüssiger 2 n-Schwefelsäure diazotiert und verkocht.

Gemessenes Stickstoffvolumen: 5,4 kbcm.
Temperatur: 14° C.
Druck: 739 mm.

Prozente Stickstoff: 24,46. Prozente Indazol: 75,54.

C. 2n-Natriumkarbonatlösung.

0,2088 gr wurden in Schwefelsäure diazotiert und nach dem Neutralisieren mit 2n-Sodalösung verkocht.

Gemessenes Stickstoffvolumen: 9,2 kbcm.
Temperatur: 16° C.
Druck: 739 mm.

Prozente Stickstoff: 48,03. Indazol stark mit gefärbten Körpern verunreinigt, nicht isoliert.

Zur Charakterisierung der Nitroindazolsulfosäure wurden 10 gr des nitroorthotoluidinsulfosauren Kaliums in überschüssigem Eisessig mit Natriumnitrit diazotiert und das Ganze in siedenden Eisessig eingetropft. Es scheint beim Umkrystallisieren des Rückstandes, der nach dem Abdestillieren des Eisessigs zurückbleibt, eine Mischung des Kalium- und Natriumsalzes auszukrystallisieren; denn die Analysenresultate stimmten nicht auf ein einheitliches Produkt. Bei einem weiteren Versuch wurde daher mit Kaliumnitrit diazotiert und verkocht. Durch Umkrystallisieren des Trockenrückstandes aus Wasser erhält man das Kaliumsalz in kleinen goldgelben Nadeln. Die freie Säure lässt sich durch Mineralsäure nicht ausfällen; ich analysierte daher das Kaliumsalz. Da das Produkt selbst nach längerem Liegen an der Luft keine annähernde Gewichtskonstanz aufwies, wurde von einer Wasserbestimmung abgesehen. Die Analyse des bei 150° getrockneten Salzes lieferte folgende Resultate:

Kalium:

0,1141 gr des getrockneten Salzes lieferten 0,0358 gr K_2SO_4.

% K ber.: 13,87
gef.: 14,05

Stickstoff:

0,1587 gr lieferten 20,6 kbcm Stickstoff, gemessen bei 15° C. und 740 mm Druck.

% N ber.: 14,94
gef.: 14,80

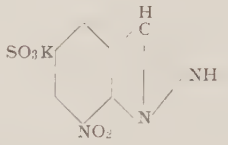
Schwefel:

0,2634 gr lieferten 0,2193 gr $BaSO_4$.

% S ber.: 11,38

gef.: 11,43

Auf Grund seiner Bildungsweise sowie der Analysenresultate kommt dem Körper die Formel zu:



Das entsprechende Nitrotoluidin liefert beim Verkochen seiner Diazoverbindung mit Eisessig 62—67 % Indazol,[1]) in Mineralsäure 80 % Indazol.[2]) Die Sulfogruppe erhöht in beiden Fällen die Ausbeute nicht, sondern nur beim Arbeiten mit Eisessig. Auch hier wird beim Arbeiten mit Mineralsäure die gebildete Indazolmenge vergrössert. Das Verhalten des Nitrotoluidins wird also durch den Eintritt der Sulfogruppe in Parastellung zur Amidogruppe nicht wesentlich verändert.

Die als Nebenprodukt entstehende Nitrokresolsulfosäure (1, 2, 3, 5) wurde meines Wissens noch nicht isoliert, während die isomere 1, 2, 3, 4-Verbindung von Hayduck dargestellt wurde.

Wie bereits oben erwähnt wurde, entwickelt die Nitroorthotoluidinsulfosäure beim Erhitzen mit starker Kalilauge Ammoniak. Ich benützte diese Reaktion zur Darstellung der Nitrokresolsulfosäure, indem ich das nitrotoluidinsulfosaure Kalium so lange mit Kalilauge erhitzte, als noch eine Ammoniakentwickelung wahrnehmbar war. Beim Erkalten schied sich das Kaliumsalz als dunkelbraune Masse ab, die durch Absaugen von der anhaftenden Lauge befreit wurde. Das so erhaltene Produkt wurde getrocknet und aus 50 %igem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält je nach der Konzentration dunkelorange gefärbte Blättchen oder Nadeln. Da ich mit über-

[1]) Holzach Diss. Basel 1903.

[2]) Holzach Diss. Basel 1903.

schüssigem Alkali gearbeitet hatte, so musste das neutrale Salz vorliegen, was durch die Analyse bestätigt wurde.

Analysenresultate.

Krystallwasser:

0,3988 gr der lufttrockenen Substanz verloren beim Erhitzen auf 150° 0,0242 gr H_2O.

Ber. für 1 Mol. Krystallwasser: 5,50 %
gef.: 6,06

Das entwässerte Salz ist rot.

Kalium:

0,2711 gr des wasserfreien Salzes lieferten 0,1519 gr K_2SO_4.

% K ber.: 25,24
gef.: 25,11

Stickstoff:

0,3797 gr des wasserfreien Salzes lieferten 16,8 kbcm Stickstoff, gemessen bei 17° C. und 746 mm Druck.

% N ber.: 4,53
gef.: 5,03

Durch Versetzen mit Salzsäure erhält man nicht etwa die freie Säure, sondern das saure Kaliumsalz. Dasselbe krystallisiert in prachtvoll schillernden grünlichgelben Blättern. Es ist wasserfrei.

Kaliumbestimmung:

0,1147 gr des Salzes lieferten 0,0370 gr K_2SO_4.

% K ber.: 14.39
gef.: 14,45

Durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure erhielt ich aus der Nitrokresolsulfosäure die entsprechende Amidoverbindung, über die sich in der Literatur noch keine Angaben vorfinden. Das aus heissem Wasser umkrystallisierte Reduktionsprodukt stellt grauweisse Nadeln dar. In Alkalien ist es leicht löslich und wird durch Säuren wieder ausgefällt. Es lag demnach die freie Säure vor.

Eine Stickstoffbestimmung lieferte folgendes Resultat:

0,2031 gr lieferten 12,8 kbcm Stickstoff, gemessen bei 21° C. und 742 mm Druck.

% N ber.: 6,89
gef.: 6,96

Durch Diazotieren und Kuppeln mit β-Naphtol erhält man einen roten Farbstoff. Derselbe wurde auf Wolle ausgefärbt und lieferte beim Nachchromieren auf der Faser ein schönes Braun.

Zusammenfassung.

Verschiedene sulfonierte Derivate des o-Toluidins wurden auf Indazolbildung beim Verkochen ihrer Diazoverbindung mit verschiedenen Lösungsmitteln untersucht. Es ergaben sich dabei folgende Resultate:

Die Monosulfosäuren des o-Toluidins 2—4 und 2—5, die keinen anderen Substituenten neben der Sulfogruppe enthielten, gaben beim Verkochen ihrer Diazoverbindung unter keinen Umständen Indazol. Durch den Eintritt einer zweiten Sulfogruppe in die Stellung 3 wird die 2—5 o-Toluidinsulfosäure zur Indazolbildung befähigt. Das Indazol bildet sich auffallenderweise nur beim Verkochen in Sodalösung, während das Verkochen mit Eisessig und Schwefelsäure durchaus negative Resultate liefert. Durch den Eintritt eines Bromatoms in die Stellung 3 wird die 2—5 o-Toluidinsulfosäure ebenfalls zur Indazolbildung befähigt. Das 2—3 Bromtoluidin liefert beim Verkochen mit Eisessig 30% Indazol, beim Verkochen mit Mineralsäure gar keines. Die Brom-o-Toluidinsulfosäure ergibt beim Verkochen mit Schwefelsäure nur Spuren von Indazol, mit Eisessig dagegen 92% Indazol. Hier verstärkt also die Sulfogruppe den Einfluss des Broms wesentlich. Die 2—4

o-Toluidinsulfosäure wird durch den Eintritt von 2 Bromatomen in die Stellung 3 und 5 ebenfalls zur Indazolbildung befähigt. Die Ausbeute an Indazol beträgt im günstigsten Falle 62 %. Das entsprechende Dibromtoluidin liefert nach dem Eisessigverfahren 75 % Indazol, ein drittes Bromatom an Stelle der Sulfogruppe erhöht die Indazolausbeute bis auf 95 %. Die Sulfogruppe in der Stellung 4 scheint also eher störend auf die Indazolbildung zu wirken. Wird in der 2—5 o-Toluidinsulfosäure die Stellung 3 durch eine Nitrogruppe besetzt, so wird sie ebenfalls zur Indazolbildung befähigt. Sowohl das Nitrotoluidin (2, 3) als auch die Nitrotoluidinsulfosäure (2, 3, 5) geben beim Verkochen mit Mineralsäure mehr Indazol als beim Verkochen mit Eisessig. Beim Eisessigverfahren wird durch den Eintritt der Sulfogruppe in die Stellung 5 die Indazolausbeute von 67 auf 74 % erhöht. Eine Gesetzmässigkeit konnte beim Verkochen der diazotierten o-Toluidinsulfosäuren nicht gefunden werden. Sie verhielten sich von Fall zu Fall verschieden. Die Indazolsulfosäuren haben alle die ungemein leichte Löslichkeit in Wasser und andererseits das gute Krystallisiervermögen der Alkalisalze gemeinsam. Die Unfähigkeit der Sulfogruppe, für sich allein Indazolbildung zu ermöglichen, hat ihr Analogon in dem Verhalten der Carboxylgruppe, das von Schlatter[1]) untersucht wurde, wobei durchweg negative Resultate erhalten wurden.

[1]) Diplomarbeit Mülhausen 1906.

Lebenslauf.

Ich, Karl Ernst Andreas Weber, evangelischer Konfession, wurde am 23. August 1882 zu Strassburg i. E. als Sohn des Kaufmanns Ernst Weber und dessen Gattin Emma, geb. Reussner geboren. Herbst 1888 trat ich in das Protestantische Gymnasium zu Strassburg ein und verliess es im August 1901 nach bestandener Reifeprüfung. Ich genügte zuerst meiner einjährigen Dienstpflicht. Von Oktober 1901 bis August 1905 war ich an der Strassburger Universität immatrikuliert. Am 1. Oktober 1905 trat ich in den dritten Jahreskurs der städtischen Chemieschule zu Mülhausen ein, deren Diplom ich mir erwarb. Von Oktober 1906 bis Sommer 1908 war ich an der Universität Basel immatrikuliert.